

考虑表面效应的材料特征尺度参量研究

刘建云 宋晶如 魏悦广*

中国科学院力学研究所, 北京, 100190

摘要 本文采用 Cauchy-Born 法则并针对纳米柱试样的拉压变形情况计算给出了六种面心立方金属材料 (Ag, Al, Au, Pd, Cu, Ni) 的表面能密度值和体积应变能密度值。所得的表面能密度结果与他人采用不同方法所获得的对应材料的表面能密度值相吻合; 进一步基于所获得的体积应变能密度与采用应变梯度理论所获得的体积应变能密度进行关联, 获得了针对上述六种金属材料的特征长度值, 其值均处于亚微米尺度范围。本文给出了一种新的确定材料特征尺度的方法, 由该方法获得的材料特征尺度更具物理意义, 从而为深入研究材料微纳米尺度及跨尺度力学理论、发展跨尺度力学性能实验方法建立基础。

关键词 Cauchy-Born 法则, 应变梯度理论, 表面能密度, 特征尺寸

1 引言

近年来的诸多研究表明, 在微米尺度和纳米尺度, 材料由于其微结构的可设计性及本征特性, 如大的比表面积等, 其表现出不同于传统材料的特殊性能, 如力、电、热、光等性能。特别是在力学性能方面, 其具有相对于传统尺度更高的弹性模量和强度等。因此, 研究材料在微米及纳米尺度的力学行为无论是在理论上还是应用上都有重要的意义。

目前已有很多研究关注到微纳米尺度的材料特性。陈小亮^[1]对宏观不同尺度的比表面积变化进行了详细分析, 指出在宏观尺度材料的表面能密度远小于其体积变形能密度, 而在微纳米尺度材料的表面能密度则与体积变形能密度数量级接近甚至更高, 所以在微纳米尺度考虑表面效应是很有必要的。从物理上讲, 表面效应是由于材料内部原子与表面原子的能量状态不同引起的, 由于两类原子周围环境的不同, 表面原子产生了过剩的 Gibbs 自由能 (或称表面能^[2])。目前有一些计算表面能密度的方法, 例如: Vitos 等人^[3]运用第一原理计算材料的表面能密度; 陆海明等^[2]从原子间不同结合键类型出发进行计算; Galanakis 等人^[4]考虑表面原子的断键计算了面心立方金属的表面能密度; Fu 等人^[5]通过经验电子理论进行计算, 等等。此外, 还有应用密度泛函理论^[6]、分子动力学模拟^[7]以及实验等^[8,9]获得材料的表面能密度。

本文从 Cauchy-Born 法则出发, 以纳米柱拉压模型为研究对象, 针对系列面心立方金属体系, 计算出相应材料的表面能密度以及应变能密度。此外, 在本文中也由应变梯度理论刻划微纳米介质, 同样可获得对应介质的应变能密度之值。通过将以上两种方法获得的

* 作者 E-mail: ywei@lnm.imech.ac.cn

应变能密度进行关联, 可获得应变梯度理论中所含的材料特征尺度参量的取值。先前该特征尺度的取值主要是通过实验拟合得到^[10], 其参量的物理意义不甚明确。通过本文的方法, 既给出了特征参量的取值范围, 达到对先前拟合结果的验证, 又明确了材料特征尺度的物理意义, 为进一步探讨材料的跨尺度力学行为建立基础。

2 Cauchy-Born 法则计算表面能

首先简要回顾一下一阶 Cauchy-Born 法则(以下简称 CBR)。CBR 是一种离散体系(原子)均匀化处理的方法, 其假设一个离散体系受外部作用总体发生变形时, 可按照一对应的连续体变形场做近似表征, 即离散体系内部原子间距的变化按照对应的连续体变形场刻划, 从而将离散体系按连续体处理^[11]。以 $\varphi(X)$ 表示参考构形中质点 X 变形后在即时构形中的中的位置, 即 $x = \varphi(X)$, 对应的变形梯度为

$$F = \nabla_X \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial X} \quad (1)$$

则参考构形中两个间距为 R_{ij} 的原子变形后在即时构形中其间距变为 r_{ij} , 按照 CBR 法则有

$$r_{ij} = FR_{ij} \quad (2)$$

可按照该法则连接微观尺度与宏观变形, 建立宏微观尺度物理参量之间的联系。

这里以面心立方金属体系为研究对象。首先研究材料中每个原子(i)所具有的能量, 考虑该原子能量由其周围原子(j)与该原子势能的一半组成, 原子间势能采用 Lennard-Jonesium 势(简称 L-J 势), 则原子能量可表示为

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \quad (3)$$

其中 $\phi(r_{ij}) = 4e_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$, e_0 和 r_0 分别为势能阱的深度和距离参数。

对于原子周围与其有相互作用原子个数的选取, 这里参考 Park^[12]的方法。Park 考虑原子外围四个球壳层原子对该原子有相互作用, 每个球壳层的半径为 $d_n = a_0 \sqrt{n/2}$, 其中 a_0 为晶格常数, 第一层有 12 个原子, 第二层 6 个, 第三层 24 个, 第四层 12 个。按上述思路从最表面算起, 取两层原子作为表面层(分别称为表层原子和次表层原子)。对于不处在表面上的原子, 即体内原子, 其周围有足够的原子对其相互作用, 按照上述方法计算其周围 54 个原子的作用的势能; 对于表面层原子, 周围有 33 个原子与其相互作用, 而次表层原子周围有 45 个原子与其相互作用。

影响材料性能的表面效应归结为: 由于材料内部原子与表面原子周围作用原子数的不同, 导致能量状态的不同而产生了表面效应。由于表面原子的交互作用与内部原子的作用不同, 产生了过剩的 Gibbs 自由能(或称表面能), 其等于单位面积内表面原子总 Gibbs 自由能与内部原子 Gibbs 自由能之差^[2]。由表面能的定义, 表面能密度可表示为

$$\gamma = \frac{1}{\Gamma_0} \sum_{i=1}^N \omega_i \quad (4)$$

其中, Γ_0 为原子的代表面积; ω_i 为第 i 层表面原子拥有的过剩 Gibbs 自由能,

$$\omega_i = E_i - E_{\text{bulk}} \quad (5)$$

E_{bulk} 为体内原子的能量, E_i 为表层原子能量。

这里分别对 Ag, Al, Au, Pd, Cu, Ni 等六种面心立方金属体系纳米柱在单轴拉压的情况下进行了计算, 加载采用应变加载, 变形梯度为

$$F = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & f \end{bmatrix}$$

在分析中取 $f \in [0.95, 1.08]$, 对应材料变形在弹性范围内, 同时满足一阶 CBR 适用的弹性范围^[11], 面心立方金属的 L-J 势参数及晶格常数的选取参考文献[13] (见表 1)。计算给出了沿 (100) 晶向进行单向拉压时的表面能密度的计算结果, 如图 1 所示。从图 1 可以看出, 表面能密度与材料的变形梯度有关, 但相关性较弱, 说明其与弹性应变的弱依赖性。关于表面能密度与变形的相关性, 闫琨等人^[14]和 Dingreville 等人^[15]也均有讨论。从数值上来看, 表面能密度数值随变形的变化虽然有波动, 但数值的变化并不大, 因此我们可以在这个变形范围内对其取平均值, 作为表面能密度的计算结果值, 从而与他人采用其他方法所得到的结果进行对比。图 1 中给出了六种面心立方金属对应特定方向拉压的表面能密度值, 从图中可看出, 在六种材料中, 银和镍分别对应的表面能密度最小和最大。

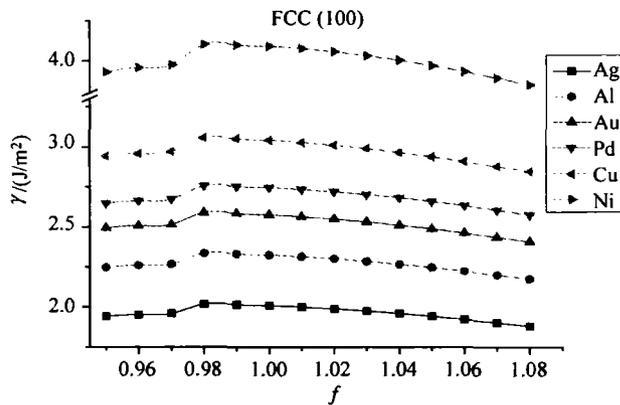


图 1 面心立方金属(100)晶向表面能密度计算结果

与此同时, 我们还计算了(110)和(111)晶向的表面能密度值, 并与其他人采用不同的方法所获得的结果进行了对比, 见表 1。通过对比可看出: 应用 CBR 法则计算得到的结果与已有结果比较接近, 而且该方法计算得到的三种晶向同样存在这样的规律: (110)晶向的表面能密度最大, (100)次之, (111)最小, 这与他人的规律也是一致的。本文方法的计算结果与他人结果相比存在偏差, 可能有以下原因:

(1) 是一种理想规则的变形模式, 与实际材料发生变形存在差异; (2) 目前在计算过程中采用 CBR 还不能有效地考虑试样棱边与角点原子的特性; (3) 考虑到他人采用第一原理的计算结果所展示的弛豫对晶体表面能的影响只有 2%~5%^[2]的结论, 本文在计算过程中忽略了弛豫效应。

表1 CBR方法计算得到的表面能密度与他人计算结果比较

| 金属 | 晶向 | CBR/(J/m ²) | 他人结果/(J/m ²) | 实验/(J/m ²) |
|-------|-------|-------------------------|---|---|
| 银(Ag) | (111) | 1.70 | 1.20 ^[2] ; 1.17 ^[3] ; 1.21 ^[16] ; 1.25 ^[4] ; | 1.25 ^[8] ; 1.25 ^[9] ; |
| | (100) | 1.96 | 1.40 ^[2] ; 1.20 ^[3] ; 1.21 ^[16] ; 1.40 ^[4] ; | |
| | (110) | 1.97 | 1.51 ^[2] ; 1.24 ^[3] ; 1.26 ^[16] ; 1.51 ^[4] ; | |
| 铝(Al) | (111) | 1.97 | 1.45 ^[2] ; 1.20 ^[3] ; 1.10 ^[4] ; | 1.14 ^[8] ; 1.12 ^[9] ; |
| | (100) | 2.27 | 1.68 ^[2] ; 1.35 ^[3] ; 1.22 ^[4] ; | |
| | (110) | 2.28 | 1.84 ^[2] ; 1.27 ^[3] ; 1.30 ^[4] ; | |
| 金(Au) | (111) | 2.18 | 1.52 ^[2] ; 1.28 ^[3] ; 1.39 ^[4] ; | 1.51 ^[8] ; 1.50 ^[9] ; |
| | (100) | 2.51 | 1.80 ^[2] ; 1.63 ^[3] ; 1.62 ^[4] ; | |
| | (110) | 2.53 | 1.94 ^[2] ; 1.70 ^[3] ; 1.75 ^[4] ; | |
| 钯(Pd) | (111) | 2.32 | 1.85 ^[2] ; 1.92 ^[3] ; 2.01 ^[4] ; | 2.00 ^[8] ; 2.05 ^[9] ; |
| | (100) | 2.68 | 2.15 ^[2] ; 2.33 ^[3] ; 2.22 ^[4] ; | |
| | (110) | 2.70 | 2.297 ^[17] ; 2.35 ^[2] ; 2.23 ^[3] ; 2.39 ^[4] ; 2.497 ^[17] ; | |
| 铜(Cu) | (111) | 2.58 | 1.83 ^[2] ; 1.95 ^[3] ; 1.91 ^[4] ; | 1.79 ^[8] ; 1.83 ^[9] ; |
| | (100) | 2.97 | 2.17 ^[2] ; 2.17 ^[3] ; 2.15 ^[4] ; | |
| | (110) | 2.99 | 2.35 ^[2] ; 2.24 ^[3] ; 2.31 ^[4] ; | |
| 镍(Ni) | (111) | 3.46 | 2.44 ^[2] ; 2.01 ^[3] ; 2.263 ^[5] ; | 2.55 ^[9] ; |
| | (100) | 4.00 | 2.88 ^[2] ; 2.43 ^[3] ; 2.595 ^[5] ; | |
| | (110) | 4.02 | 3.11 ^[2] ; 2.37 ^[3] ; 2.758 ^[5] ; | |

3 应变梯度理论中材料特征尺寸 l 的计算

在应变梯度理论中包含有材料的特征尺度, 以此可刻划材料的尺度效应。目前人们仅能通过用应变梯度理论拟合实验结果的方法确定特征尺度值, 通过该方法, 该参数的范围被界定在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。Stolken^[10]通过实验拟合在塑性变形下将其范围限定为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 。本文试图通过将 CBR 的应变能密度计算结果与应变梯度理论计算结果进行关联, 以确定材料的特征尺度 l 值。

3.1 采用 CBR 求解应变能密度

在上一节我们已求得表面能密度, 因此可以在考虑表面效应的基础上计算应变能密度。同样以纳米柱为例, 可以将纳米柱分为两部分, 表面部分和体部分^[12]。纳米柱整体的能量即为表面能与体积应变能之和, 即

$$U = \int_{\Omega_{\text{bulk}}} \Phi_{\text{bulk}}(F) d\Omega + \int_{\Gamma_{\text{sur}}} \gamma(F) d\Gamma \quad (6)$$

其中, Φ_{bulk} 表示除去表面后的体积, $\Phi(F)$ 为体内原子在变形状态下的应变能密度,

$$\Phi_{\text{bulk}}(F) = \frac{E_i(r_{ij})}{V_i} = \frac{1}{2V_i} \sum_{j=1}^{54} \phi(r_{ij}) = \frac{1}{2V_i} \sum_{j=1}^{54} \phi(F; R_{ij}) \quad (7)$$

式中, V_i 为原子的代表体积。在此需要强调的是, 为了保证不发生变形时的体内应变能为 0,

将 $F=1$ 时的应变能作为能量零点。用 CBR 计算得到整个纳米柱的应变能密度的表达式为

$$W_{\text{CBR}} = U/V = \left(\int_{\Omega_{\text{bulk}}} \Phi_{\text{bulk}}(F) d\Omega + \int_{\Gamma_{\text{sr}}} \gamma(F) d\Gamma \right) / V \quad (8)$$

其中, V 为整个纳米柱的体积。

3.2 基于应变梯度理论的应变能密度

同样将方形截面纳米线作为研究对象, 取定长细比为 6, 做单轴拉压。由一般情况下应变梯度本构理论^[18], 对应弹性变形可得

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}), & \eta_{ijk} = u_{k,ij} \\ \sigma_{ij} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_{ij}, & \tau_{ijk} = 2E \left\{ \sum_{l=1}^4 L_l^2 T_{ijklmn}^{(l)} \right\} \eta_{lmn} = 2E \sum_{l=1}^4 L_l^2 \eta_{ijk}^{(l)} \end{cases} \quad (9)$$

考虑各向同性材料情况, 取 $L_1 = L_2 = L_3 = L_4 = l$, 则有

$$\tau_{ijk} = 2El^2 \sum_{l=1}^4 \eta_{ijk}^{(l)} = 2El^2 \eta_{ijk} \quad (10)$$

而对于单轴拉压情况, 应力和高阶应力可表示为

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = E\varepsilon_{xx} = E \frac{du}{dx} \\ \tau_{xxx} = 2El^2 \eta_{xxx} = 2El^2 \frac{d^2u}{dx^2} \end{cases} \quad (11)$$

由最小势能原理, 同时考虑表面效应,

$$\begin{aligned} \delta\Pi &= 2A \int_0^{\frac{L}{2}} (\sigma \delta\varepsilon + \tau \delta\eta) dx + 8h\gamma \int_0^{\frac{L}{2}} \delta(1 + \varepsilon + \dots) dx \\ &= -2A \int_0^{\frac{L}{2}} \left(\frac{d\sigma}{dx} - \frac{d^2\tau}{dx^2} \right) \delta u dx + 2A \left(\sigma - \frac{d\tau}{dx} \right) \delta u \Big|_0^{\frac{L}{2}} + 2A\tau \delta\varepsilon \Big|_0^{\frac{L}{2}} + 8h\gamma \delta u \Big|_0^{\frac{L}{2}} \\ &= 2A \int_0^{\frac{L}{2}} \delta u dx + 2A\tau \delta u \Big|_0^{\frac{L}{2}} + 2A\tau_0 \delta\varepsilon \Big|_0^{\frac{L}{2}} \end{aligned} \quad (12)$$

据此可以求得结构的位移模式, 得到纳米柱的总体应力应变关系为

$$\frac{\sigma}{E} = \lambda \varepsilon_0 \left[\frac{\cosh(\sqrt{\frac{\lambda}{2}} \frac{L}{2l}) - \frac{u'(L/2)}{u'(0)}}{\cosh(\sqrt{\frac{\lambda}{2}} \frac{L}{2l}) - 1} \right] + \frac{24\gamma}{EL} \quad (13)$$

其中

$$\lambda = \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$

$\frac{u'(L/2)}{u'(0)}$ 表示材料的应变梯度边值效应, 于是可以得到应变能密度

$$W_{SGE} = \frac{1}{2}(\sigma_{ij}\varepsilon_{ij} + \tau_{ijk}\eta_{ijk}) = \frac{1}{2}\lambda E\varepsilon_0^2 \left[\frac{\cosh(\sqrt{\frac{\lambda}{2}} \frac{L}{2l}) - \frac{u'(L/2)}{u'(0)}}{\cosh(\sqrt{\frac{\lambda}{2}} \frac{L}{2l}) - 1} \right] + \frac{12\gamma}{L}\varepsilon_0 \quad (14)$$

3.3 两种方法关联求解特征尺寸 l

通过将应变梯度理论得到的应变能密度的结果与 CBR 方法求得的应变能密度的结果 W_{CBR} 进行关联, 即令 $W_{CBR} = W_{SGE}$, 便可以求出材料特征尺度 l 值。

这里同样对于六种面心立方金属 Ag, Al, Au, Pd, Cu, Ni 纳米柱进行计算, 其中纳米柱长度取为 600nm, 变形梯度取值范围取为 $f \in [1.03, 1.08]$, 计算结果见图 2。从图中可以看到, 特征尺度 l 同样是随应变梯度的变化而变化, 整体数值处于亚微米大小, 因材料不同而有所差别。对常规金属材料铝和铜, 其值在 0.5 μm 左右。

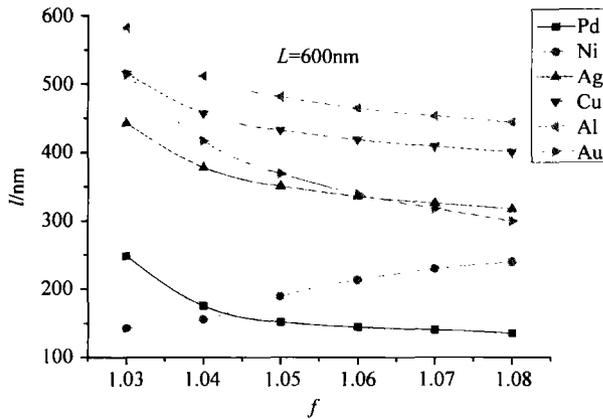


图 2 面心立方金属特征尺寸 l 计算结果

4 结论

本文给出了一种新方法来计算面心立方金属的表面能密度和特征尺度, 即用 CBR 法则表征微观尺度材料的变形及力学性能。针对纳米柱试样的拉压变形情况计算给出了六种面心立方金属材料 (Ag, Al, Au, Pd, Cu, Ni) 的表面能密度值和体积应变能密度值。通过与其他人的结果进行比较验证了计算结果的可靠性。并且在考虑表面效应的基础上用 CBR 法则计算材料的体积应变能密度并与考虑表面效应的应变梯度理论得到的结果进行关联, 获得了具有明显物理意义的材料特征尺寸 l 值, 从而为深入研究材料微纳米尺度及跨尺度力学理论、发展跨尺度力学性能实验方法建立基础。

致谢

感谢国家自然科学基金项目 (项目编号: 11021262, 10932011, 90816004) 的资助。

参考文献

1. 陈小亮. 材料微尺度力学效应的比表面积方法研究. 中国科学院力学研究所博士学位论文, 2008
2. 陆海明, 蒋青. 尺寸依赖的界面能与界面应力. 世界科技研究与发展, 2005, 27(2): 8~28
3. Vitos L, Ruban A V, Skriver H L, Kollar J. The surface energy of metals. *Surf. Sci.*, 1998, 411: 186~202
4. Galanakis I, Papanikolaou N, Dederichs P H. Applicability of the broken-bond rule to the surface energy of the fcc metals. *Surf. Sci.* 2002, 511: 1~12
5. Fu B Q, Liu W, Li Z L. Calculation of the surface energy of FCC metals with the empirical electron surface model. *Applied Surface Science*. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.04.108
6. 张芳英, 滕英元, 张美霞, 朱圣龙. Al(001)、Al(110)、Al(111)面表面能的密度泛函理论计算. 腐蚀科学与防护技术. 2005, 17: 47
7. 王晓春, 贾瑜, 姚乾凯, 王飞, 马健新, 胡行. 金属高 Miller 指数表面能的分子动力学研究. 金属学报, 2004, 40(6): 589~593
8. Tyson W R, Miller W A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements. *Surf. Sci.* 1977, 62: 267
9. de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals: transition metal alloys*, North-Holland, Amsterdam, 1988
10. Stolken J S, Evans A G. A microbend test method for measuring the plasticity length scale. *Acta Mater.* 1998, 46(14): 5109~5115
11. Steinmann P, Elizondo A, Sunyk R. Studies of validity of the Cauchy-Born rule by direct comparison of continuum and atomistic modelling. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2007, 15: 271~281
12. Park H S, Klein P A, Wagner G J. A surface Cauchy-Born model for nanoscale materials. *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 2006, 68: 1072~1095
13. Rajgarhia R K, Spearot D E, Saxena A. Interatomic potential for copper-antimony in dilute solid-solution alloys and application to single crystal dislocation nucleation. *Computational Material Science*. 2009, 44: 1258~1264
14. 闫琨, 何陵辉, 刘人怀. 表面应力引起的弹性薄膜形状分叉. 应用数学和力学, 2003, 24(10): 1012~1016
15. Dingreville R, Qu J, Cherkaoui M. Surface free energy and its effect on the elastic behaviour of nano-sized particles, wires and films. *J Mech Phys Solids*, 2005, 53: 1827~1854
16. Methfessel M, Hennig D, Scheffler M. Trends of the surface relaxations, surface energies, and work functions of the 4d transition metals. *Phys. Rev. B.* 1992, 46: 4816
17. Weinert M, Watson R E, Davenport J W, Fernando G W. Adsorbed layer and multilayer materials: The energetics and bonding of Pd and Ag on Nb(001) and Nb(110). *Phys. Rev. B.* 1989, 39: 12585
18. Wei Y G. Particulate size effects in the particle-reinforced metal-matrix composites. *Acta Mechanica Sinica*. 2001, 17: 45~58